

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-057623

(43)Date of publication of application : 27.02.1990

(51)Int.Cl.

B22F 9/28

(21)Application number : 63-208250

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

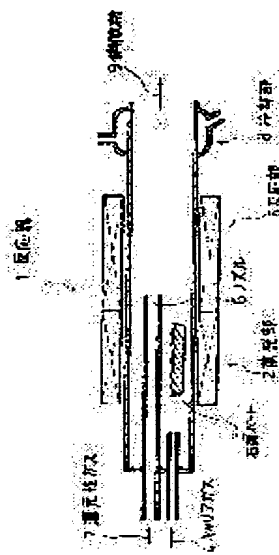
(22)Date of filing : 24.08.1988

(72)Inventor : OTSUKA KENICHI
ISHIKAWA HIROYUKI

(54) PRODUCTION OF FINE COPPER POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the title high-purity and stable fine copper powder by allowing the vapor of cuprous chloride to react with a reducing gas in the vapor phase at a specified reaction temp.
CONSTITUTION: Cuprous chloride contained in a quartz boat 3 is heated and vaporized in a vaporization part 2 in a reactor 1. The vapor is sent to a reaction part 5 through a carrier gas 4 such as argon. The cuprous chloride vapor is allowed to react with a reducing gas 7 such as gaseous hydrogen sent from a nozzle 6 in the vapor phase in the reaction part. In this case, the reaction temp. is controlled to 700-900° C, and the residence time to about 0.05-5sec. The gaseous reaction product is cooled in a cooling part 8 to obtain the high-purity fine copper powder 9 consisting essentially of a single crystal and with the surface stabilized and difficult to oxidize. The fine copper powder thus obtained has about 0.1 to several μ m particle diameter, and is appropriately used for the filler for a high-temp. sintering-type conductive paste.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-57623

⑬ Int. Cl.³

B 22 F 9/28

識別記号

Z

庁内整理番号

7511-4K

⑭ 公開 平成2年(1990)2月27日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 銅微粉の製造方法

⑯ 特 願 昭63-208250

⑰ 出 願 昭63(1988)8月24日

⑱ 発 明 者 大 塚 研 一 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑲ 発 明 者 石 川 博 之 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑳ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

㉑ 代 理 人 弁理士 小杉 佳男

明 細 書

1. 発明の名称

銅微粉の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 塩化第1銅蒸気と還元性ガスとの気相反応により金属銅粉を生成させる方法において、反応温度を700℃以上900℃未満とすることにより、単結晶銅微粉を製造することを特徴とする銅微粉の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は平均粒径が0.1μmから数μmの範囲にある銅微粉の製造方法に関するもので、これらの粉末は実質的に単結晶であるため安定性があり、高純度とすることができるため導電ペースト用フィラーとして好適である。

〔従来の技術〕

銅粉は従来、電解法および噴霧法により製造されている。

電解法によるものは高純度であるが、樹枝状で

粒径は10数μm以上であり、それらに適した用途(粉末冶金用、遮熱塗料用など)もあるが、高温焼成型の導電ペースト用フィラーには適していない。

噴霧法では溶解時に不純物が混入し易く、噴霧時に酸化も受け、形は球状ないし葡萄の房状であり、粒径が10μm程度にもなり、この粉末もまた粒径が大きいことと酸化していることからフィラー粉末としては好ましいとは言えない。

液相で銅イオンを還元剤により還元析出させる方法(例えば特公昭57-155302)もあり、導電ペーストに適した粒径と形状も得られるが、液相からの不純物の混入、再酸化し易い、回分式の方法で製造価格が高い等の欠点がある。

気相化学反応による方法で粒状銅粉を製造した例が開示されているが(特公昭59-7765)、反応温度は1100℃であり、多結晶粒状粉末となっており、この粉末も好ましいものとは言えない。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は高温焼成型銅導電ペースト用フィラー粉に通した $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ （高導電性ペーストには好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ ）の高純度で酸化しにくい粉末を提供し、従来の方法では微細粒径と安定性を同時に満たす銅粉が得難いという問題点を解決しようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は上記課題を解決するために、塩化第1銅蒸気と還元性ガスとの反応により銅微粉を製造する際に、反応温度を 700°C 以上 900°C 未満に限定したことにより、実質的に単結晶であるため安定性があり、高純度の銅微粉が得られたものである。

〔作用〕

本発明者らは、上記課題を解決するために、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の平均粒径を有する銅微粉を、塩化第1銅を原料とする気相化学反応法により製造する際の反応温度について研究を重ねた結果、 900°C 未満で反応させると反応率は低下するが、粉末形状は晶癖を有するものとなり、より高温では反

を規定するもので、塩化第1銅の蒸発部での温度を規定するものではない。

また、反応部での塩化第1銅蒸気の滞留時間は $0.05 \sim 5$ 秒が好ましく、 0.05 秒より小なる場合は非品質となり易く、 5 秒より大であると得られる銅微粉の粒径の分布が大となる。

本発明を好適に実施する装置は例えば第1図のようになる。

塩化第1銅は石英ポート3に收容され、独立した蒸発部2で加熱されて蒸発し、アルゴン等の不活性ガスをキャリアガス4として反応部5に送られる。そこでノズル6より送入された水素ガス等の還元性ガス7と混合して気相反応が起こり、銅微粉が生成する。反応部の温度を 700°C 以上 900°C 未満とすることにより、実質的に単結晶である $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の銅微粉が得られる。ただしこの反応温度では反応速度が遅いため、蒸発した塩化第1銅のかかなりの部分は反応せず、銅微粉中に混入する。しかしながら銅微粉の1個の粒子内部には存在しないため、洗浄等により塩化第1銅

応率は 100% 近くになるが、多結晶の球形粒子が得られた。

粉末の生成機構は高温反応においては反応速度が速く、凝集過程が律速として説明されている。この場合もこの理論が適用でき、さらに球状となるのは銅の融点に近い温度で成長するためと考えられる。

低温においては反応速度が遅いため既に生成した粒子への析出が継続して進行する（CVD反応）ので、十分に粒成長した晶癖を有する実質的に単結晶の粉末ができると考えられる。

本発明はこの現象を見出したことにより可能となったのである。

従って、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の実質的に単結晶の銅粉（結晶性良好のため表面安定で酸化し難い）を製造する要件は、塩化第1銅の気相還元において 900°C 未満の反応温度で製造することである。しかし余りに温度が低過ぎると反応速度が低下するため銅が析出し難くなるので 700°C 以上は必要となる。ただしこの条件は反応部での温度

は除去できるので、十分に高純度の銅微粉が得られる。

反応温度が 900°C 以上となると球状粒子の存在が顕著となってくる。また 700°C 未満になると未反応の塩化第1銅が大量に冷却部8および捕集部（図示せず）に析出してくるので、銅微粉製造の効率が低下する。

なお、本発明を実施する装置としては、第1図に示した型式の装置のほか、縦型炉などの種々の型式が考えられる。

〔実施例〕

実施例1

第1図に示した装置を用い、石英ポートに約 5g の塩化第1銅を入れ、蒸発部、反応部ともに 850°C に保ち、キャリアガスとしてアルゴンを $4\text{ℓ}/\text{min}$ 、還元性ガスは水素を $2\text{ℓ}/\text{min}$ 流し、気相反応により生成した銅微粉を捕集した。

得られた銅微粉の透過電子顕微鏡写真を第2図に示した。面取りされた（truncated）多面体であ

り、面心立方金属の単結晶、双晶粒子であることが分る。すなわち粒界が少ないことから実質的に単結晶粒といえるものである。

捕集した銅微粉には塩化第1銅が含まれ、塩素量が5.0重量%（以下単に%と記す）であったが、洗浄除去後は塩素量は0.002%となった。また、酸素含有量は0.05%で、乾燥大気に数日間放置しておいても酸素含有量は0.05%で変わらず表面は極めて安定であった。

実施例2

蒸発部、反応部を共に750℃とし、他は実施例1と全く同じ条件で銅微粉を製造した。

塩素量が12.5%と高い銅微粉が得られたが、洗浄後は実施例1と殆ど変わらない銅微粉となった。

実施例3

蒸発部を925℃、反応部を800℃とし、他は実施例1と全く同じ条件で銅微粉末を製造し、実施例1、2と変わらない銅微粉をより高い生産性（蒸発部の温度が高く、塩化第1銅の供給速度

が大きい）で得られた。

比較例1

蒸発部、反応部を共に900℃とし、他は実施例1と全く同じ条件で銅微粉を製造したところ、第3図に透過電子顕微鏡写真を示した銅微粉となり、球状粒子も混在しており、これらの粒子は多結晶体であった。

本比較例1で得られた銅微粉のX線回折結果を第4図に示す。

比較例2

蒸発部を750℃、反応部を675℃とし、他は実施例1と全く同じ条件で銅微粉を製造したが、反応率が極めて悪く、製造した銅微粉の塩素量は20%を超えた。

〔発明の効果〕

本発明により、実質的に単結晶で、純度が高く、かつ安定した高温焼成型の導電ペーストに通した銅微粉が得られた。

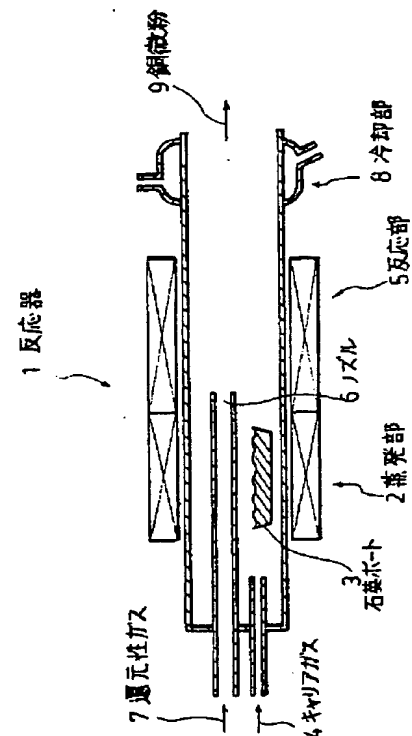
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施に好適に使用し得る反応

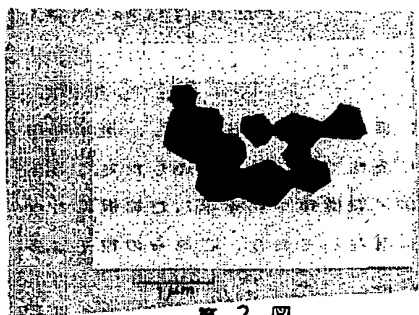
器の縦断面図、第2図は本発明の実施例における銅微粉の透過電子顕微鏡写真、第3図は比較例における銅微粉の透過電子顕微鏡写真、第4図は第3図に透過電子顕微鏡写真を示した銅微粉のX線回折図である。

- | | |
|---------|----------|
| 1…反応器 | 2…蒸発部 |
| 3…石英ボート | 4…キャリアガス |
| 5…反応部 | 6…ノズル |
| 7…還元性ガス | 8…冷却部 |
| 9…銅微粉 | |

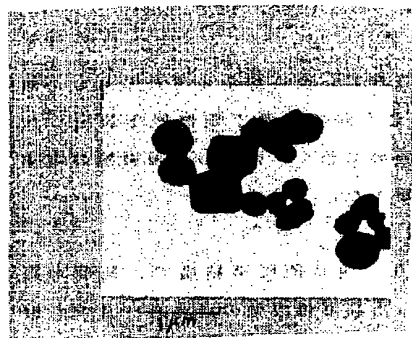
出 願 人 川 崎 製 鉄 株 式 会 社
代 理 人 弁 理 士 小 杉 佳 男



第 1 図



第 2 図



第 3 図

